

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-187425

(43)Date of publication of application : 01.11.1983

(51)Int.Cl.

C08G 59/62
C08K 3/18
C08K 5/13
C08L 63/00

(21)Application number : 57-070305

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.04.1982

(72)Inventor : HAYASE SHUJI
KATO TSUGIO
SUZUKI SHIYUICHI

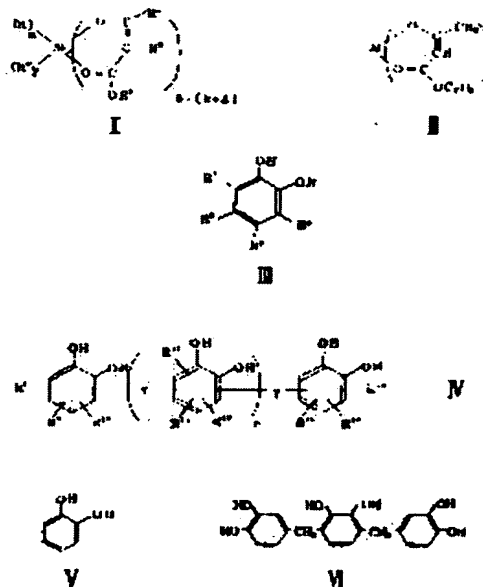
(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A resin composition, containing a specific aluminum complex and a specific phenolic compound as a latent curing catalyst, having improved storage stability at room temperature, and capable of advancing the curing reaction easily at a given temperature or above.

CONSTITUTION: A resin composition containing (A) an epoxy compound having one or more epoxy groups in the molecule, (B) preferably 10 equivalent % or less β -ketoesteratoaluminum compound of formula I [R1 and R2 are H, halogen, 1W10C alkyl, etc.; R3 is 1W10C alkyl or aryl; R' and R'' are 1W5C alkoxy, phenoxy, etc.; k and l are integers 0W2; (k+l) \leq 2], e.g. a compound of formula III, and (C) a phenolic compound having an o-hydroxyphenol unit of formula III or IV (R4WR7 are H, halogen, 1W5C alkyl, etc.; R8WR16 are H, halogen, 1W5C alkyl, aryl, etc.; Y is O, S, carbonyl, etc.; n is an integer 0W10), e.g. a compound of formula V or VI, as a curing catalyst.

EFFECT: The cured article has improved electrical characteristics, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—187425

⑪ Int. Cl.³

C 08 G 59/62

C 08 K 3/18

5/13

C 08 L 63/00

識別記号

CAM

CAM

庁内整理番号

6958—4 J

7342—4 J

7342—4 J

6958—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月1日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ エポキシ樹脂組成物

京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑮ 特 願 昭57—70305

⑯ 発 明 者 鈴木脩一

⑰ 出 願 昭57(1982)4月28日

川崎市幸区小向東芝町1番地東

⑱ 発 明 者 早瀬修二

京芝浦電気株式会社総合研究所

川崎市幸区小向東芝町1番地東

内

京芝浦電気株式会社総合研究所

⑲ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

内

川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 発 明 者 加藤次雄

㉑ 代 理 人 弁理士 津国肇

川崎市幸区小向東芝町1番地東

明 細 書

1 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

2 特許請求の範囲

- (a) 分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物、
(b) β-ケトエステラトアルミニウム化合物及び
(c) o-ヒドロキシフェノール単位を有するフェノール化合物
から成ることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は、エポキシ樹脂組成物に関し、更に詳しくは、室温での貯蔵安定性が良好で、且つ、100℃以上の温度では速やかに硬化反応が進行し、その硬化物が優れた電気的特性を有するエポキシ樹脂組成物に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

従来、エポキシ樹脂組成物から成る樹脂硬化物は、優れた電気的特性等を有することから、広い技術分野において利用されるに到っている。

このようなエポキシ樹脂の硬化に際しては、例えば、

(A) ポリアミン、酸無水物もしくはフェノール等の硬化剤又は

(B) BF₃錯体もしくは第三級アミン等の硬化触媒

をエポキシ樹脂に添加配合することが行なわれている。

しかしながら、(A)の場合において、ポリアミンを用いた際には、エポキシ樹脂との反応性が高いため保存中に反応が進行し、樹脂組成物を長期間に亘って貯蔵することができないという問題点を有している。又、酸無水物を用いた際には、硬化反応に高温、長時間を要するのみならず、昇華し易いため取扱いが困難であるという問題点を有している。更に、フェノールを用いた場合には、硬化温度が比較的高くなり、無溶媒で使用する

る場合には高粘度となり、作業上、取扱い難いという問題点を有している。

一方、(b)の場合において、BF₃錯体を用いた際には、比較的低温度での硬化が可能である反面、得られる硬化物の電気的特性が劣るという問題点を有している。又、第3級アミンを用いた際には、硬化反応に高温度を要する上、皮膚のかぶれ等の作業上の問題点を有しており、得られる樹脂硬化物の電気的特性も劣っている。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、上記した問題点を解消し、室温での貯蔵安定性が良好で、取扱いが容易であり、且つ、一定温度以上では硬化反応が容易に進行し、その樹脂硬化物が優れた電気的特性等を有するエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、エポキシ樹脂の硬化触媒として、アルミニウム錯体及びフェノール化合物のそれぞれの潜在性硬化触媒を組み合わせたものが強触媒としての作用を有し、

られる。

又、多官能性エポキシ化合物は、一般にエポキシ樹脂として知られているものであれば特に制限はなく、これらとしては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ビスフェノールF型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアネート、ヒダントインエポキシ等の含複素環エポキシ樹脂；水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；プロピレングリコール-ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトール-ポリグリシジルエーテル等の脂肪族系エポキシ樹脂；芳香族、脂肪族もしくは脂環式のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によつて得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂；スピロ環含有エポキシ樹脂；o-アリル-フェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ビスフェノールAのそれぞれの水酸基のo-位にアリル基を有するジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反

これらを使用することにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに到つた。

即ち、本発明のエポキシ樹脂組成物は、

- (a) 分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ化合物、
- (b) β -ケトエステルアルミニウム化合物及び
- (c) o-ヒドロキシフェノール単位を有するフェノール化合物

から成ることを特徴とするものである。

以下において、本発明を更に詳しく説明する。

本発明のエポキシ樹脂組成物の主成分として使用されるエポキシ化合物は、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有するものであれば、いかなるものでもよく、一官能性エポキシ化合物及び多官能性エポキシ化合物のいずれであってもよい。

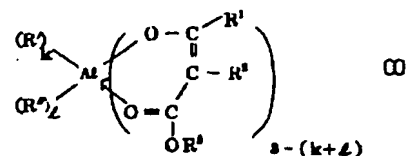
一官能性エポキシ化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ステレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等が挙げ

られる。多官能性エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ビスフェノールF型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアネート、ヒダントインエポキシ等の含複素環エポキシ樹脂；水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；プロピレングリコール-ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトール-ポリグリシジルエーテル等の脂肪族系エポキシ樹脂；芳香族、脂肪族もしくは脂環式のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によつて得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂；スピロ環含有エポキシ樹脂；o-アリル-フェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ビスフェノールAのそれぞれの水酸基のo-位にアリル基を有するジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反

応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

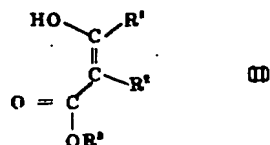
本発明においては、上記した一官能性エポキシ化合物及び多官能性エポキシ化合物から成る群より選ばれた1種もしくは2種以上のものが使用される。

本発明において使用される β -ケトエステルアルミニウム化合物は、エポキシ化合物の硬化触媒の一成分を構成するものであり、次式〔I〕で示される、アルミニウム原子に β -ケトエステル錯導体が少なくとも1つ配位した錯体であれば、いかなるものでもよい。



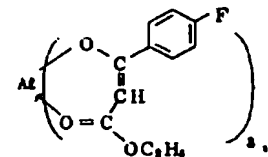
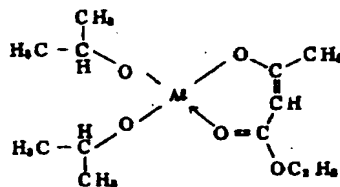
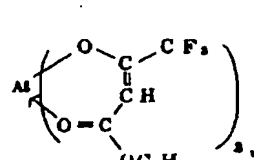
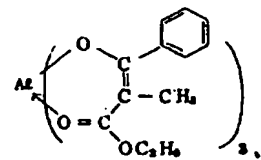
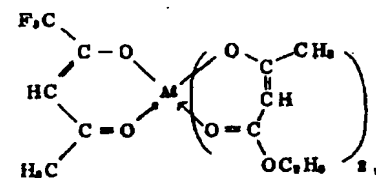
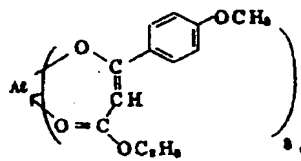
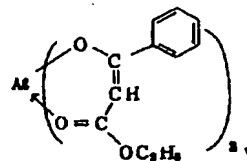
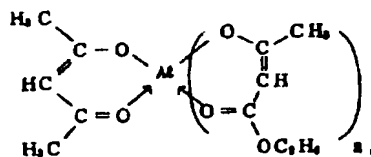
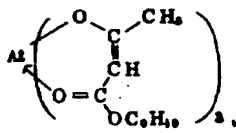
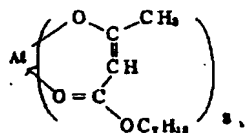
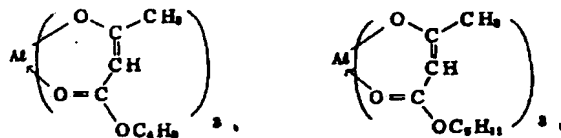
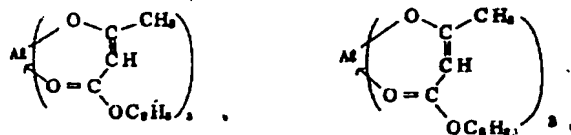
〔式中、R¹及びR²は同一でも異なつていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1〜

10個を有する置換もしくは非置換のアルキル基又は置換もしくは非置換のアリール基を表わし、 R^1 は炭素原子数1～10個を有する置換もしくは非置換のアルキル基又は置換もしくは非置換のアリール基を表わし、 R^1 及び R^2 は同一でも異なつていてもよく、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等の炭素原子数1～5個を有するアルコキシ基；フェノキシ基、トリメトキシ基、p-メチルフェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基等のアリールオキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、イソプロピオニルオキシ基、ブチルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基又はアセチルアセトネート、エチルアセチルアセトネート、サリチルアルデヒド、ジエチルマロネートもしくは次式(I)



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記と同意義である。)で示されるβ-ケトエステル誘導体等を表わす。又、 k 及び l はそれぞれ0～2の整数であり、 $k+l \leq 2$ である。]

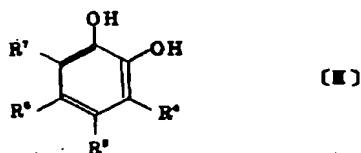
このようなβ-ケトエステルアルミニウム化合物としては、例えば、次に示すような化合物が挙げられる。即ち、



等である。これらのβ-ケトエストラトアルミニウム化合物は、上記した群より選ばれた1種もしくは2種以上のものが使用される。

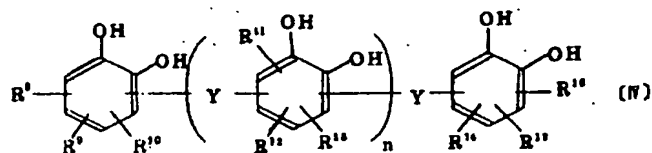
かかるβ-ケトエストラトアルミニウム化合物の配合量は、エポキシ化合物に対して10当量多以下であることが好ましい。10当量多を超えると、得られる樹脂硬化物の電気的特性が低下する。

本発明において使用される。-ヒドロキシフェノール単位を有するフェノール化合物は、エポキシ化合物の硬化触媒の他の一成分を構成するものであり、次式〔Ⅲ〕又は〔Ⅳ〕で示される化合物である。



(式中、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、同一でも異なつていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~5個を有する置換もしくは非置換のア

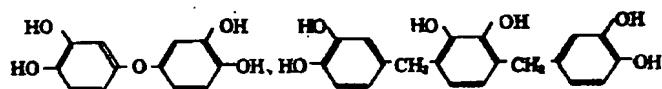
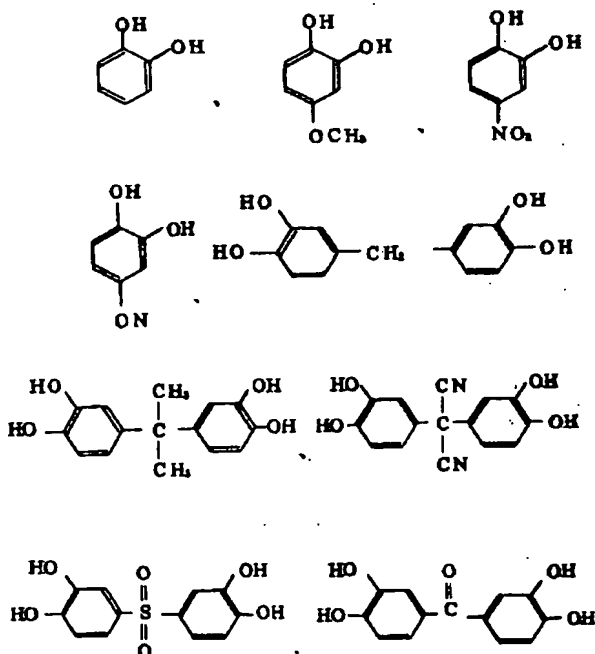
ルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ニトリル基又は置換もしくは非置換のアリール基を表わす。)



(式中、R¹~R⁸は、それぞれ同一でも異なつていてもよく、又、R¹、R²及びR³は単位毎に同一でも異なつていてもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~5個を有する置換もしくは非置換のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ニトリル基又は置換もしくは非置換のアリール基等を表わし、Yは単位毎に同一でも異なつていてもよく、酸素原子、イオウ原子、カルボニル基、スルホニル基、メチレン基、ジメチルメチレン基又はジシアノメチレン基等を表わし、nは0~10の整数である。)

このような。-ヒドロキシフェノール化合物と

しては、例えば、次に示すような化合物が挙げられる。即ち、



等である。これらの。-ヒドロキシフェノール化合物は、上記した群より選ばれた1種もしくは2種以上のものが使用される。

かかる。-ヒドロキシフェノール化合物の配合量は、エポキシ化合物に対して20当量多以下であることが好ましい。20当量多を超えると、得られる樹脂硬化物の電気的特性が低下する。

〔発明の効果〕

本発明のエポキシ樹脂組成物は、室温において長時間貯蔵してもゲル化が起らず安定なものである。又、フェノール成分量を低減することが可能のため、樹脂組成物が高粘度化することがなく、良好な作業性を有している。

又、その硬化に際しては、アルミニウム化合物及び。-ヒドロキシフェノール化合物を使用する

ことにより、100℃程度の温度においても速やかに硬化反応が進行するものであり、高湿においてはゲル化時間を大幅に短縮することができるものである。

更に、得られる樹脂硬化物は、優れた耐熱性、機械的特性及び電気的特性を有するものである。

上記した利点を有する本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ化合物の種類及び配合比を選択することにより、所謂、無溶剤型の材料として、注型、含浸、成型用等に適用するものである。又、ジオキサソ、メチルエタレクトン、トルエン等の低沸点溶媒にも容易に溶解するために、溶剤型材料として、例えば、ガラスクロス、集成マイカ紙、耐熱性樹脂フィルム、耐熱性合成紙等へ含浸塗着せしめたり、或いは、積層複成型用等にも使用できるものである。

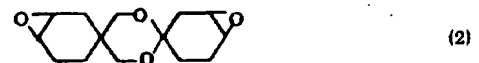
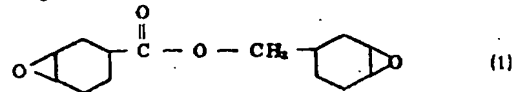
更に、シリカ粉等の無機質充填剤等を適宜配合することにより、成型用コンパウンド、注型レジンとして、或いは、有機耐熱顔料等の着色剤等を適宜配合して無溶剤型又は溶剤型の電気絶縁塗料

等として幅広く使用することができるものである。

〔発明の実施例〕

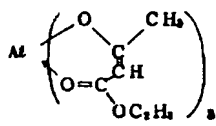
次に示す化合物を使用して、5種類のエポキシ樹脂組成物を調製した。

エポキシ化合物として、エポコート828（商品名、シエル化学製；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量190～210、分子量380）、同1001（商品名、同前、エポキシ当量450～525、分子量900）、同152（商品名、同前；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量172～179）、ナツソノックス221（商品名、ナツソ製；下記(1)式のエポキシ化合物）及びナツソノックス234（商品名、同前、下記(2)式のエポキシ化合物）を使用した。

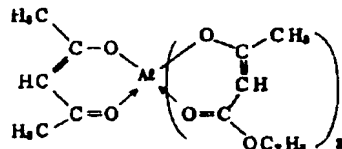


β-ケトエステラトアルミニウム化合物として、次の④～⑥の3種類のものを使用した。

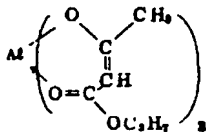
④



⑤

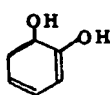


⑥

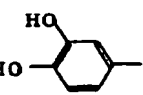


o-ヒドロキシフェノール単位を有するフェノール化合物として、次の⑦～⑨の3種類のものを使用した。

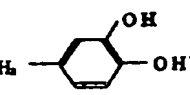
⑦



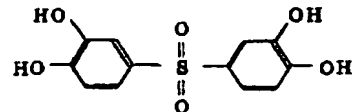
⑧



⑨



⑩



これらの化合物を使用して、表に示した配合量（重量部）で、それぞれエポキシ樹脂組成物を調製した。

同時に、比較例として、硬化触媒にBF₃・モノエチルアミン錯体を使用したものと並びにアルミニウム化合物のみ使用したものの、2種類のエポキシ樹脂組成物を調製した。

上記実施例及び比較例の合計7種類のエポキシ樹脂組成物について、それぞれ、その150℃におけるゲル化時間、150℃×15時間の条件で硬化させた場合の硬化樹脂板の180℃における誘電正接値（tan δ値）並びに室温における貯蔵安定性を測定した。

それらの結果を、配合量と共に表に示す。

表

			実 施 例					比 較 例	
			1	2	3	4	5	1	2
エポキシ化合物	エポコート	828	100	70	70	70	30	70	70
	"	1001		30				30	30
	"	154			30		30		
	チソノソックス	221				30	20		
	"	234					20		
アルミニウム化合物	④		3			3			3
	⑤			3			5		
	⑥				3				
BF ₃ 錯体	BF ₃ ・モノエチルアミン							3	
フェニル化合物	④		5		5				
	⑤			7		6			
	⑥						5		
ゲル化時間(°C/150°C)			30	50	35	25	18	80	ゲル化せず
誘電正接値(多, 180°C)			4.8	7.0	4.5	5.2	4.3	測定不能	-
ゲル化日数(封管, 室温)			>20	>20	>20	>20	>20	10	-

表から明らかなように、本発明のエポキシ樹脂組成物は、室温において長時間貯蔵しても、ゲル化が起こらず安定なものであることが確認された。

又、適度なゲル化時間を有すると共に、ポットライフとのバランスがとれているため、取扱いが容易で、保存性及び作業性が優れたものであることが確認された。

更に、硬化樹脂は、180°Cの高温度においても誘電正接値が極めて小さいものであり、電気的特性が優れていることが確認された。